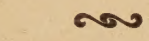
Untersuchungen

über

Formylbernsteinsäureäthylester

und

Akonsäure.



INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

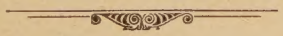
Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Felix Reuthe

aus Dessau.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.



Würzburg.
C. J. Becker's Universitäts-Buchdruckerei.
1904.

Von der Fakultät angenommen den 2. November 1904.

Meinen lieben Eltern

in herzlichster Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. *Wilh. Wislicenus* im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Ich erlaube mir, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. *Wilh. Wislicenus*

für die mir während der Ausführung meiner Untersuchungen erteilten Ratschläge und Unterstützungen, sowie für das mir allezeit entgegengebrachte grosse Wohlwollen und Vertrauen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

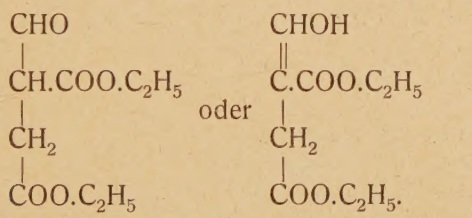
Einleitung.

Der Formylbernsteinsäureester ist nach der Methode von *W. Wislicenus*[1]) und von *Piutti*[2]) leicht darstellbar, indem man Ameisensäureester und Bernsteinsäureester mit Natrium oder Natriumäthylat kondensiert.

Die erste Mitteilung über diese Substanz haben *Anderlini* und *Borisi*[3]) gemacht; *v. Rothenburg*[4]) hat dann die Einwirkung von Hydrazinhydrat untersucht. Alle drei haben aber eine Formel angenommen, welche an und für sich höchst unwahrscheinlich ist.

$$COO.C_2H_5.CO.CH_2.CH_2.COO.C_2H_5.$$

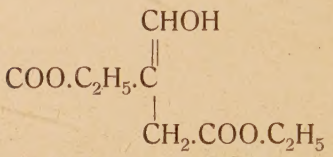
Diesen Irrtum hat *W. Wislicenus*[5]) in einer kurzen Mitteilung berichtigt. Die Konstitution des Esters ist die folgende:



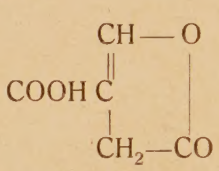
Formylbernsteinsäureester. Oxymethylenbernsteinsäureester.

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges. **19**, 3225 (1886).
[2]) Berichte **20**, 537.
[3]) Gazzet. chimic. Ital. **22**, 2. 439.
[4]) Journal für prakt. Chemie **51**, 141.
[5]) Berichte **27**, 3186 (1894).

In dieser Formel findet sich dieselbe Atomgruppierung wie in der Akonsäure, welche als das Lacton der zugehörigen Säure in der Enolform aufzufassen ist.



Formyl- bez. Oxymethylen-bernsteinsäureester



Akonsäure.

Die Akonsäure ist von *Kékulé*[1]) aus der Itadibrombrenzweinsäure, dem Additionsprodukt von Brom an Itakonsäure, durch Abspaltung von zwei Molekulen Bromwasserstoff zuerst dargestellt worden. Die obige Formel ist von *Fittig*[2]) aufgestellt worden.

Eine genauere Untersuchung des Formylbernsteinsäure, Methyl- und Äthylesters ist von *Emil Böklen*[3]) in Angriff genommen worden. Er hat namentlich die Einwirkung von Phenylhydrazin, Anilin, Toluidin, Phenylisocyanat und naszierenden Wasserstoff studiert und hat ferner nachgewiesen, dass die Natur der Lösungsmittel auf die Konstitution denselben Einfluss ausübt, wie er von *W. Wislicenus*[4]) am Formylphenylessigester gefunden wurde.

---

[1]) Annalen. Suppl **1**, 347, vergleiche auch Reitter Ber. **31**, 2722 (1898).

[2]) Annalen der Chemie **216**. 97.

[3]) Dissertation Tübingen 1903.

[4]) Annalen der Chemie **291**. 178 (1896).
Vergl. auch Ber. der deutsch. chem. Ges. **32**, 2837 (1899).

Allgemeiner Teil.

Indem ich die Untersuchung des Formylbernsteinsäureesters noch einmal aufnahm, hatte ich vornehmlich die Absicht, seinen Zusammenhang mit der Akonsäure bez. der Itakonsäure nachzuweisen. Hierfür standen vier Wege offen:

1. Der Nachweis, dass beide Substanzen durch dieselben Agentien in derselben Weise abgebaut werden können.
2. Die Darstellung identischer Abkömmlinge aus beiden.
3. Die direkte Überführung von Akonsäure in Formylbernsteinsäureester.
4. Die umgekehrte Umwandlung von Formylbernsteinsäureester in Akonsäure.

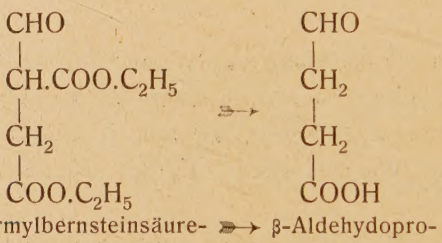
In der Natur der Sache liegt es, dass die gleiche Gruppierung der Kohlenstoffatome in der Akonsäure und im Formylbernsteinsäureester um so sicherer nachgewiesen ist, je mehr von den angeführten vier Aufgaben gelöst sind.

Der unter 1 angeführte Beweis lag bereits vor. Nach *Meilly*[1]) wird Akonsäure durch kochendes Barytwasser in Ameisensäure und Bernsteinsäure zerlegt; in dieselben Säuren zerfällt der Formylbernsteinsäureester nach *W. Wislicenus* und *Hainlein*[2]) beim Kochen mit Alkalien oder verdünnter Schwefelsäure.

[1]) Annalen der Chemie 171. 159.
[2]) Berichte der deutsch. chem. Ges. **27**, 3188 (1894).

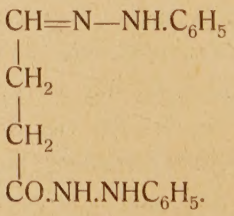
Die Herstellung identischer Derivate aus Akonsäure und Formylbernsteinsäureester kann durch Phenylhydrazin auf folgendem Wege erreicht werden:

a) Formylbernsteinsäureester kann nach Art der Ketonspaltung des Acetessigesters zersetzt werden, wenn man ihn mit Wasser auf 120—130° erhitzt. Unter gleichzeitiger Verseifung spaltet er Kohlensäure ab und geht in die β-Aldehydopropionsäure über.



Formylbernsteinsäure-ester → β-Aldehydopropionsäure.

Diese nur in öligem Zustand zu gewinnende Säure giebt beim Erwärmen mit Phenylhydrazin ein charakteristisch krystallinisches Derivat vom Schmelzpunkt 188—189°, das Phenylhydrazid des Phenylhydrazons der β-Aldehydopropionsäure.

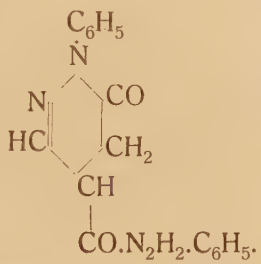


b) Die gleiche Substanz entsteht beim Erwärmen der Akonsäure mit zwei Molekulen Phenylhydrazin, wobei sich Kohlensäure abspaltet.

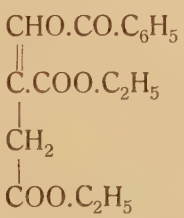
III. Die direkte Überführung der Akonsäure in Formylbernsteinsäureester gelingt sehr leicht; man braucht Akon-

säure nur mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas zu behandeln, so erhält man direkt Formylbernsteinsäureester. Die Identifizierung des letzteren lässt sich durch die Eisenchloridreaktion, am besten aber durch die von mir dargestellte Kupfer- oder Nickelverbindung bewerkstelligen.

Es wurde indessen auch noch die Einwirkung von Phenylhydrazin zu Hilfe genommen, mit welchem der Formylbernsteinsäureäthylester ein schon von *Böcklen*[1]) dargestelltes Derivat 1 Phenyl-6-Pyridazinon 4 Carbonsäurephenylhydrazid liefert.



IV. Die umgekehrte Überführung von Formylbernsteinsäureester in Akonsäure, welche für letztere voraussichtlich eine gute Darstellungsmethode sein könnte, ist nicht gelungen. Die Benzoylverbindung des Formylbernsteinsäureäthylesters



erwies sich beim Erhitzen völlig beständig, sodass auch hier kein Ringschluss zustande kommt.

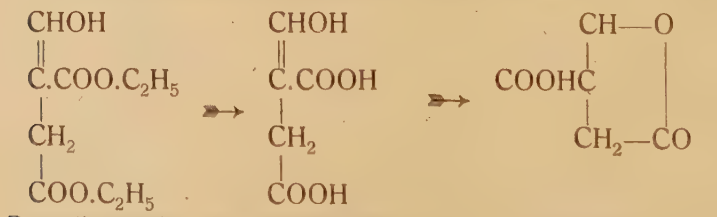
[1]) Dissertation Tübingen 1903.

Obwohl Formylbernsteinsäureester beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Alkohol abspaltet, liess sich unter den Zersetzungsprodukten doch keine Substanz finden, welche mit dem aus der Säure dargestellten Akonsäure-Äthylester identisch gewesen wäre.

Formylbernsteinsäureäthylester → Akonsäureäthylester.

Allerdings wurde nachgewiesen, dass der Akonsäureester selbst bei diesen hohen Temperaturen unbeständig ist, indem er Kohlenoxyd in reichlicher Menge abspaltet. Und er wird also auch schwerlich unter den pyrogenen Produkten des Formylbernsteinsäureesters zu finden sein, da ja derselbe neben Alkohol auch noch Kohlenoxyd abspaltet.

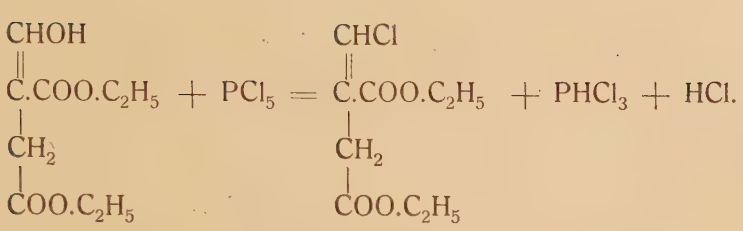
Eine Verseifung des Formylbernsteinsäureesters zu Oxyitakonsäure, aus der sich durch Schliessung des Lactonringes Akonsäure bilden könnte, gelingt nicht, weil sich der Formylbernsteinsäureester zu leicht spaltet.



Formylbernsteinsäureester → Oxyitakonsäure → Akonsäure

Es wurde endlich noch folgender Weg versucht:

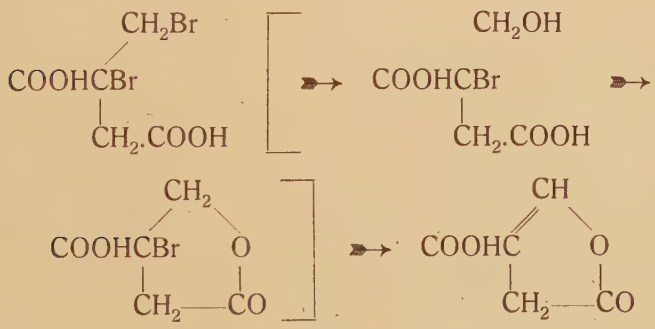
Der Formylbernsteinsäureester lässt sich durch Phosphorpentachlorid in Chloritakonsäureester umwandeln.



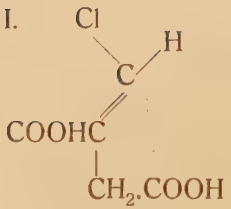
Dieser kann durch Erhitzen mit Wasser im Einschlussrohr oder durch Kochen mit verdünnter Salzsäure leicht in die Chloritakonsäure verseift werden.

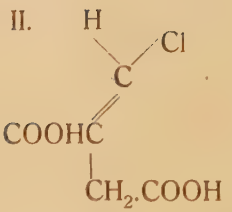
In dieser Substanz das Chlor durch die Hydroxylgruppe durch Wasser, Blei- oder Silberoxyd zu ersetzen, war aber nicht möglich. Das Chlor haftet zu fest, während bei der Einwirkung von Alkalien völlige Zersetzung eintrat. Auch die Einwirkung von Methylalkohol bei höherer Temperatur auf die Chloritakonsäure führte nur zu den sauren Methylester.

Wenn man bedenkt, wie leicht Dibrombrenzweinsäure in Akonsäure übergeht,



so ist diese Schwierigkeit bei der Chloritakonsäure zunächst sehr auffallend; doch könnte hieran die räumliche Konfiguration der Chloritakonsäure resp. ihres Esters schuld sein, da ja nur eines der beiden geometrischen Isomeren zu einer Ringschliessung befähigt ist.

I. 

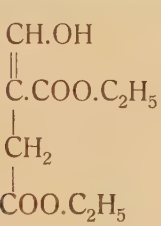
II. 

Die Formel I. würde demzufolge diejenige Form sein, welche für die Chloritakonsäure aus Formylbernsteinsäureester die grössere Wahrscheinlichkeit besitzt.

Im Anhang befindet sich eine colorimetrische Untersuchung des Formylbernsteinsäureesters über den Einfluss der Konzentration auf die Konstitution in verschiedenen Lösungsmitteln.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Formylbernsteinsäureäthylesters.



Zur Darstellung werden 100,0 gr Bernsteinsäureäthylester und 60,0 gr Ameisensäureäthylester in 400,0 gr absoluten, über Natrium getrockneten Äther gelöst und hierauf 15,0 gr Natriumdraht hinzugefügt. Die Reaktion verläuft ziemlich stürmisch, sodass man das Gefäss durch Eintauchen in kaltes Wasser kühlen muss. Nach etwa 24 Stunden ist die Reaktion beendet und es ist eine dickflüssige, rotbraune Flüssigkeit entstanden. Dieselbe wird mit kaltem Wasser, in dem die Natriumverbindung des Formylbernsteinsäureäthylesters leicht löslich ist, ausgeschüttelt und von der darüber stehenden ätherischen Flüssigkeit getrennt. Aus der wässerigen Flüssigkeit wird dann durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure der Ester als Öl abgeschieden und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des-

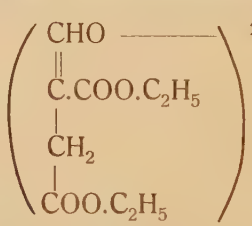
selben wird dann der Ester im Vakuum der Destillation wiederholt unterworfen.

Im reinen Zustande geht er unter 15 mm Druck bei circa 137° über.

Die Ausbeute betrug 67% der Theorie.

Im frischen Zustande bildet er eine farblose, ziemlich stark lichtbrechende, eigentümlich riechende Flüssigkeit; bei längerem Aufbewahren färbt er sich gelblich und zeigt eine schwache Flurescenz. Mit Eisenchloridlösung giebt er eine intensiv kirschrote Färbung.

Kupferverbindung des Formylbernsteinsäureäthylesters.



Dieselbe kann man am besten in folgender Weise darstellen:

Man löst den Formylbernsteinsäureester in der vierfachen Menge Alkohol auf und gibt die berechnete Menge Kupferacetatlösung von der Konzentration 1:15 hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich augenblicklich grün und beim Neutralisieren mit Ammoniak scheidet sich die Kupferverbindung als grüner Niederschlag aus. Man lässt noch einen Tag lang stehen und saugt dann ab.

Die Ausbeute beträgt 66% der Theorie. Löslich ist die Verbindung in Benzol, heissem Alkohol, Äther; unlöslich ist sie in Wasser und Ligroin. Man kann sie vorteilhaft aus heissem Alkohol umkrystallisieren, woraus sie sich

beim Erkalten in schönen, grünen Nadeln abscheidet. Die Krystalle enthalten zwei Molekule Krystallalkohol, den sie jedoch schon beim längeren Stehen an der Luft verlieren. Der Krystallalkoholgehalt wurde durch Gewichtsverlust im Exsiccator bestimmt.

0,2281 gr Substanz nahmen 0,0371 gr ab, gleich 16,26%. Berechnet war für 2 Molekule Krystallalkoho 16,51%.

Die nunmehr reine Kupferverbindung bildet ein grünes Pulver. Erhitzt fängt es an, sich bei 126° dunkler zu färben, um dann bei 132—133° zu schmelzen.

Die Analysen der nochmals umkrystallisierten und hierauf bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung gaben folgende Resultate:

0,1959 Substanz gaben
0,3321 CO_2
0,0972 H_2O.
0,3243 Substanz gaben
0,0545 C_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{26}O_{10}Cu$	Gefunden:
C = 46,43%	46,31%
H = 5,59%	5,52%
Cu = 13,58%	13,41%.

Nickelverbindung des Formylbernsteinsäureäthylesters.

Dieselbe wird in ähnlicher Weise wie die Kupferverbindung dargestellt. Der Ester wird in wenig Alkohol gelöst, die berechnete Menge einer Lösung von Nickelacetat von der Konzentration 1 : 10 hinzugegeben und hierauf mit Ammoniak vorsichtig neutralisiert. Nach eintägigem Stehen in der Winterkälte war die Verbindung ausgefallen. Die Ausbeute betrug circa 54% der Theorie.

Die Verbindung ist in Benzol und heissem Alkohol leicht löslich, unlöslich ist sie in Ligroin, Wasser und Äther. Umkrystallisiert wird sie am besten aus heissem Alkohol, hier scheidet sie sich nach dem Erkalten in büschelförmig gruppierten, hellgrünen Nädelchen ab. Die Krystalle enthalten im Gegensatz zur Kupferverbindung keinen Krystallalkohol. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 219—220°.

Die Analyse einer dreimal umkrystallisierten Probe ergab:

0,1255 gr Substanz gaben
0,216 gr CO_2
0,0625 gr H_2O.
0,174 gr Substanz gaben
0,022 gr Ni.

Berechnet für $C_{18}H_{26}O_{10}Ni$.	Gefunden:
C = 46,88%	46,94%
H = 5,64%	5,53%
Ni = 12,75%	12,64%.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Formylbernsteinsäure-äthylester.

Böcklen hatte die Beobachtung gemacht,[1]) dass Phenylisocyanat und Formylbernsteinsäureäthylester sich zu einem Carbanilid vom Schmelzpunkt 103—104° addieren.

$$\begin{array}{l} CHO.CO.NH.C_6H_5. \\ \| \\ C.COO.C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COO.C_2H_5. \end{array}$$

[1]) Böcklen, Dissertation Tübingen 1903.

Er bemerkte dabei, dass frisch dargestellter Ester schon nach ganz kurzer Zeit vollständig mit dem Phenylisocyanat reagiert; ein vier Monate altes Präparat aber nur sehr langsam und unvollständig in das krystallinische Additionsprodukt überging.

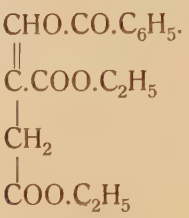
Da eine solche Verschiedenheit auf eine Umlagerung von Enol- in Aldo-Form deutete und somit sichere Konstatierung der Tatsache von besonderem Interesse war, so habe ich die Versuche wiederholt.

Zu diesem Zweck mischte ich 1. eine Probe frisch aus seiner Kupferverbindung dargestellten jedoch nicht destillierten, im Exsiccator getrockneten Ester, 2. eine Probe frisch dargestellten und destillierten Ester, 3. eine Probe, die vor zwei Monaten dargestellt war, in einem trocknen, engen Röhrchen mit einer äquivalenten Menge Phenylisocyanat. Die drei Röhrchen wurden hierauf rasch zugeschmolzen. Die erste Probe wurde sofort dickflüssig und begann nach fünf Minuten langsam Krystalle abzuschneiden, sodass nach nach einer halben Stunde alles zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt war. Die zweite Probe wurde ebenfalls sofort dickflüssig, es zeigten sich nach fünf Minuten Krystalle und das Produkt war bereits nach einer viertel Stunde krystallinisch erstarrt. Die dritte Probe blieb anfangs dünnflüssig, nach einer halben Stunde wurde sie allmählich dick, nach $^3{}_4$ Stunden begannen sich die ersten Krystalle zu zeigen, und nach $2^1{}_2$ Stunden war alles bis auf Spuren braungefärbter Verunreinigungen erstarrt.

Die Proben wurden aus Äther umkrystallisiert und zeigten den Schmelzpunkt 103—104°.

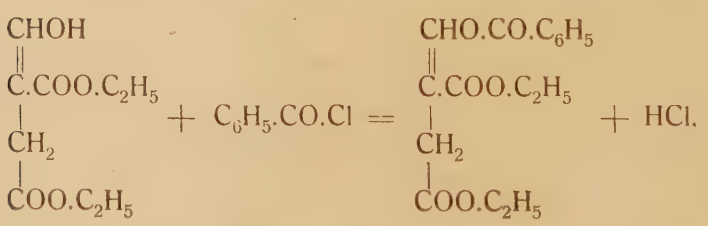
Aus diesen Versuchen geht wohl hervor, dass zwar ein Unterschied in der Schnelligkeit der Einwirkung von Phenylisocyanat besteht, dass derselbe aber doch nicht so auffallend ist, wie ihn *Böklen* gelegentlich beobachtete.

Benzoylverbindung des Formylbernsteinsäureäthylesters.



5,0 gr Formylbernsteinsäureäthylester wurden in 30,0 gr Pyridin gelöst und 3,5 gr Benzoylchlorid hinzugegeben. Nach eintägigem Stehen wurde das Gemisch drei Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen salzsauren Pyridin abfiltriert und das überschüssige Pyridin im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand bestand aus einem dunkelbraunen, dickflüssigen Liquidum, das nach mehrtägigen Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte. Von den noch anhaftenden Verunreinigungen wurden die Krystalle durch Aufstreichen auf einen porösen Tonteller befreit. Die Ausbeute betrug 4,0 gr gleich 53% der Theorie.

Der Körper ist nach folgender Gleichung entstanden:



Die Krystalle sind in Benzol, Alkohol, Äther, heissen Ligroin löslich; unlöslich in Wasser. Umkrystallisiert können sie aus heissem Ligroin werden. Der reine Körper bildet lange Nadeln vom Schmelzpunkt 57—58°.

0,0945 gr Substanz gaben
0,2175 gr CO_2
0,0492 gr H_2O

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_6$:	Gefunden:
C = 62,72%	62,77%
H = 5,88%	5,79%.

Das gleiche Produkt kann man aus der Natriumverbindung des Formylbernsteinsäureesters folgendermassen erhalten:

Die bei der Darstellung des Formylbernsteinsäureesters in absolutem Äther gelöste rohe Natriumverbindung wurde unter guter Kühlung und öfterem Umschütteln so lange mit Benzoylchlorid versetzt, bis die Flüssigkeit bleibend schwach danach roch. Die im Anfang rotbraune Flüssigkeit nahm hierbei allmählich eine hellbraune Farbe an, gleichzeitig wurde sie dickflüssig und undurchsichtig. Nach einiger Zeit wurde sie im Scheidetrichter mit Wasser durchgeschüttelt, die nunmehr klare Ätherschicht von dem Wasser getrennt und der Äther abgedunstet.

Es hinterblieb eine hellbraune Krystallmasse die nach mehrmaligem Umkrystallisieren dieselbe Krystallform, Lösungsverhältnisse und Schmelzpunkt zeigte, wie die vorher beschriebene Benzoylverbindung.

0,1654 gr Substanz gaben
0,381 gr CO_2
0,0865 gr H_2O

Berechnet:	Gefunden:
62,75% C	62,82% C
5,88% H	5,81% H.

Im Vakuum erhitzt destilliert die Verbindung unzersetzt bei 130—145° unter einem Druck von 24 mm über. Auch

bei gewöhnlichem Druck ist sie unzersetzt flüchtig. Ich versuchte nun die Verbindung zu verseifen um so eventuell zur Akonsäure zu gelangen. Auch hierbei zeigte es sich, dass die Verbindung sehr beständig ist. So blieb sie beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unverändert, ebenso beim Erhitzen mit Wasser im Einschlussrohr auf 140°, sowie beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130°. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge tritt hingegen eine vollständige Spaltung in ameisensaures und bernsteinsaures Natrium ein.

Durch Erhitzen der Verbindung mit absolutem Alkohol tritt selbst bei höherer Temperatur — 190° — keine Veränderung ein.

Spaltung des Formylbernsteinsäureäthylesters durch Wasser.

3,0 gr Formylbernsteinsäureäthylester wurden mit 15,0 gr Wasser im Einschlussrohr zwei Stunden lang auf 120—130° erhitzt. Es war vollständige Lösung erfolgt; aus der Flüssigkeit wurde durch Ausäthern und Abdunsten des Äthers 1,2 gr des Halbaldehyd's der Bernsteinsäure in Form einer schwach gelb gefärbten, öligen mit Wasser und Äther mischbaren Flüssigkeit erhalten. Derselbe ist nach folgender Gleichung entstanden.

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH.COO.C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COO.C_2H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH{:}O \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH. \end{array} + 2\,C_2H_5.OH + CO_2.$$

Dieser Halbaldehyd der Bernsteinsäure oder β-Aldehydopropionsäure ist bereits von *Perkin* und *Sprankling* aus dem Acetalmalonsäureester dargestellt worden. Die

genannten Forscher erhielten die Substanz als bräunlich gefärbte in Wasser lösliche Flüssigkeit, die am besten durch ihre Reaktion mit Phenylhydrazin identifiziert werden kann.[1])

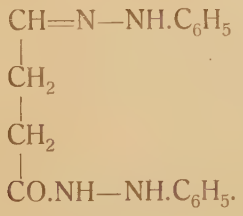
Das aus dem Formylbernsteinsäureester erhaltene Öl wurde mit einer zwei Molekulen entsprechenden Menge Phenylhydrazin einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei das Gemisch allmählich erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol wurden kleine, farblose Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 188—189° lag.

0,105 gr Substanz gaben bei 22,2° unter 734 mm Druck 19 ccm Stickstoff.

0,1145 gr Substanz gaben
0,286 gr CO_2
0,0645 gr H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_1N_4$	Gefunden
C = 68,08%	68,12%
H = 6,22%	6,23%
N = 19,86%	19,76%.

Perkin und *Sprankling* geben als Schmelzpunkt 191° an, trotz dieser kleinen Differenz kann es nicht zweifelhaft sein, dass die Substanzen identisch sind und das Phenylhydrazid des β Aldehydopropionsäurephenylhydrazons sind.



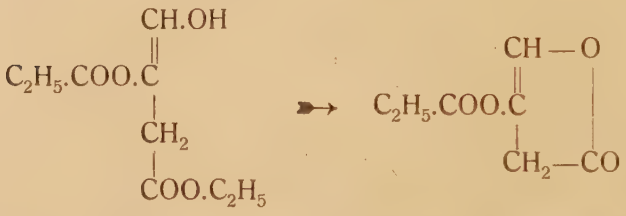
[1]) Journal of the Chemical. Society 75. 16 [1899].

Derselbe Körper wurde, wie später beschrieben, aus der Akonsäure gewonnen.

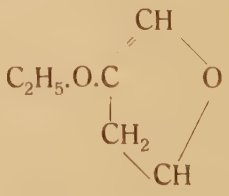
Verhalten des Formylbernsteinsäureesters beim Erhitzen.

Lässt man Formylbernsteinsäureester bei gewöhnlichem Druck sieden, so erleidet derselbe eine Veränderung, indem sich Alkohol und Kohlenoxyd abspaltet.

Die erste Reaktion, Abspaltung von Alkohol, liesse sich am einfachsten deuten, indem man die Bildung von Akonsäureester annimmt,



während die Abspaltung von Kohlenoxid in verschiedener Weise erklärbar wäre, je nachdem an derselben die Formyl- beziehungsweise die Oxymethylen-Gruppe oder eine der Carbäthoxilgruppen beteiligt ist. Eine gleichzeitige Abspaltung von Kohlenoxyd und Alkohol könnte zu einer Substanz von folgender Konstitution führen.



Obwohl nun grössere Mengen zum Studium dieser Reaktion benutzt wurden, liess sich ein definitives Resultat nicht gewinnen, weil offenbar mehrere Produkte neben-

einander entstehen, die sich schwierig von einander trennen lassen, und von denen eines wahrscheinlich Bernsteinsäureäthylester ist.

140,0 gr Formylbernsteinsäureäthylester wurden vier Stunden lang in einem Metallbade auf 250° erhitzt. Der abgespaltene Äthylalkohol wurde kondensiert und 1. durch die Jodoformreaktion, 2. durch die Überführung einer Probe mittelst Benzoylchlorid in Benzoesäureäthylester, 3. durch den Siedepunkt identifiziert. Bei einer kleinen Probe des Esters wurde in der später beim Akonsäureäthylester angegebenen Weise quantitativ das abgespaltene Kohlenoxyd bestimmt. 2,5 gr Formylbernsteinsäureester gaben auf diese Weise bei einem Druck von 735 mm und bei einer Temperatur von 25°.

36,2 ccm CO = 1,56% CO.

Der Rückstand, der eine schwarzbraune Farbe angenommen hatte, wurde der Destillation im Vakuum unterworfen, wobei derselbe bei einem Druck von 18 mm zwischen 90—220° überging. Das Destillat gab im Gegensatz zum Formylbernsteinsäureäthylester keine Eisenchloridreaktion mehr.

Durch häufige, wiederholte Destillationen im Vakuum gelang es drei Hauptfraktionen zu erhalten. Eine, die bei ca. 100° überging, eine zweite bei ca. 125° und endlich eine dritte bei ca. 157°, alle unter einem Druck von 15 mm.

0,1235 gr Substanz von Fraktion I gaben
0,2517 gr CO_2
0,0745 „ H_2O

0,150 „ Substanz gaben
0,306 „ CO_2
0,0925 „ H_2O

Gefunden: I. II.
C = 55,58% 55,64%
H = 6,7 % 6,85%

Durch Analyse der zweiten Fraktion erhielt ich aus
0,1215 gr Substanz
0,2488 „ CO_2
0,0895 „ H_2O
Gefunden:
C = 55,85%
H = 8,18%.

Die Analyse der dritten Fraktion ergab:
0,1522 gr Substanz gaben
0,314 „ CO_2
0,0987 „ H_2O
0,1335 „ Substanz gaben
0,277 „ CO_2
0.0817 „ H_2O

Gefunden I. II.
C = 56,16% 56,59%
H = 7,19% 6,8 %.

Da durch weitere Fraktionierung kaum eine Reinigung zu erzielen war, so wurde versucht, die drei Ester durch Erhitzen mit Wasser im Einschlussrohr auf 130° zu verseifen. Hierbei zeigte es sich, dass die erste und dritte Fraktion unverändert blieb, während die zweite Fraktion verseift war. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich zweder Druck, noch war etwa abgespaltene Ameisensäure zu konstatieren. Nach dem Abdunsten des Wassers im Vakuum wurden weisse Krystalle erhalten, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sowohl durch den Schmelzpunkt wie durch die Analyse als Bernsteinsäure erwiesen.

0,091 gr Substanz gaben
0,1365 „ CO_2
0,0415 „ H_2O

Berechnet für Bernsteinsäure:	Gefunden:
C = 40,68%	40,90%
H = 5,08%	5,06%.

Die mittlere Fraktion bestand demnach im wesentlichen aus Bernsteinsäureäthylester.

Die erste Fraktion wurde nun in folgender Weise verseift: 4.6 gr Natrium wurden in 10,0 gr absoluten Alkohol gelöst, 2.0 gr des Esters hinzugegeben und dann noch die zur Bildung von Natriumhydroxyd nötige Menge Wasser. Es fiel sofort ein brauner Niederschlag aus, der noch eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt und dann abgesaugt wurde. Da das so erhaltene Natriumsalz überaus hygroskopisch und infolgedessen kaum einer weiteren Reinigung fähig war, wurde das Kupfersalz dargestellt und zwar in der Weise, dass zur wässrigen Lösung des Natriumsalzes Kupferacetatlösung hinzugefügt wurde. Es fiel ein grünes, amorphes Pulver aus, das sich in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel löste.

Die durch Zersetzen des Kupfersalzes erhaltene Säure zeigte eine dicke ölige Beschaffenheit.

Die dritte Fraktion des erhaltenen Esters wurde in der gleichen Weise verseift.

Hier fiel erst beim Erhitzen ein gelbliches Natriumsalz aus. Nach dem Absaugen wurde es noch mehrere Male mit Alkohol dann mit Äther ausgekocht und so ein schwach gelbliches Pulver erhalten. Dasselbe liess sich nicht durch Zusammenbringen mit Kupferacetatlösung in das Kupfersalz verwandeln. Die Analyse zeigte folgende Resultate:

0,1525 gr Substanz gaben
0,193 „ CO_2
0,063 „ H_2O.
0,232 „ Substanz gaben
0,130 „ $Na._2SO_4$.

Gefunden:
C = 34,52%
H = 4,59%
Na = 18,15%.

Eine Molekularbestimmung von Fraktion III ergab: 0,436 gr Substanz wurden in 12,74 gr Benzol gelöst. Die Depression betrug: Δ 0,806. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht = 225.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Formylbernsteinsäureäthylester.

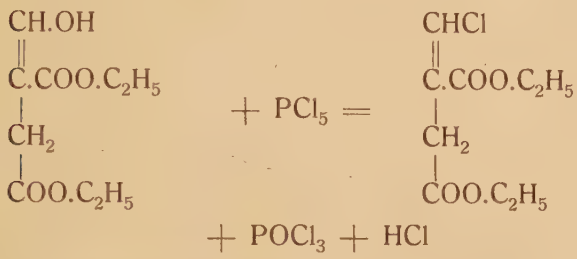
Böklen hatte bereits versucht Phosphorpentachlorid auf Formylbernsteinsäureester einwirken zu lassen [1]), bei der äusserst lebhaften Reaktion erhielt er mehrere durch Fraktionierung schwer zu trennende, ölige Produkte, deren Chlorgehalt höher als der für Chloritakonsäureäthylester berechnete war. Ein besseres Resultat ergaben meine Versuche, bei denen die Reaktion durch Verdünnungen gemildert wurde.

10,0 gr Formylbernsteinsäureäthylester wurden in 25,0 gr Benzol gelöst und allmählich 10,3 gr Phosphorpentachlorid in der Kälte hinzugegeben. Das Phosphorpentachlorid löste sich allmählich unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zu einer rotbraunen Flüssigkeit auf. Es wurde dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf das

[1]) Böklen, Dissertation Tübingen 1903 Seite 24.

Benzol, sowie das gebildete Phosphoroxychlorid abdestilliert und der ölige Rückstand im Vakuum der Destillation unterworfen, wobei derselbe bei etwa 17 mm Druck zwischen 100—170° überging. Die auf diese Weise erhaltene gelbliche Flüssigkeit betrug 8,0 gr.

Nach der Gleichung:



war der Chloritakonsäureäthylester zu erwarten.

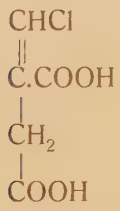
Um die so erhaltene Verbindung weiter zu reinigen, wurde sie mit Wasserdämpfen überdestilliert und das Destillat ausgeäthert. Die durch trockene Filter filtrierte ätherische Lösung hinterliess beim Abdunsten ein farbloses Öl, das unter einem Druck von 20 mm bei ca. 125° überging. Es wurden 4,0 gr Ausbeute von einer weissen, angenehm fruchtartig riechenden Flüssigkeit erhalten.

0,2485 gr Substanz gaben
0,445 „ CO_2
0,1305 „ H_2O
0,2495 „ Substanz gaben
0,173 „ AgCl.

Berechnet für $C_9H_{13}O_4Cl$:	Gefunden:
C = 49,08 %	48,84 %
H = 5,89 %	5,83 %
Cl = 16,1 %	17,1 %.

Die Verseifung zeigte, dass trotz des zu grossen Chlorgehaltes in der Tat Chloritakonsäureäthylester vorlag.

Chloritakonsäure.



6,0 gr des vorerwähnten Chloritakonsäureäthylesters wurden mit 30,0 gr Wasser zwei Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 130—140° erhitzt, und die erhaltene Lösung ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde ein dickflüssiges Liquidum erhalten, das nach eintägigem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte. Die Ausbeute betrug 1,8 gr gleich 40,2 % der Theorie.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Äther und Benzol erhielt ich weisse, octaedrische Krystalle vom Schmelzpunkt 150—151°. Dieselben sind in Wasser, Alkohol und Äther löslich, unlöslich in Ligroin und Benzol.

0,127 gr Substanz gaben
0,1695 „ CO_2
0,037 „ H_2O.

0,214 „ Substanz gaben
0,1855 „ AgCl.

Berechnet für $C_5H_5O_4Cl$:	Gefunden:
C = 36,47 %	36,40 %
H = 3,04 %	3,24 %
Cl = 21,58 %	21,45 %.

Eine andere Darstellung von Chloritakon- aus Chloritakonsäureäthylester ist folgende:

10,0 gr Chloritakonsäureäthylester wurden mit 50,0 gr verdünnter Salzsäure solange am Rückflusskühler gekocht, bis sich der Ester zu einer gelblich gefärbten Flüssigkeit aufgelöst hatte. Durch Ausäthern und Abdunsten wurde wieder ein dickflüssiges Liquidum erhalten, welches im Exsiccator über Schwefelsäure bald erstarrte. An Ausbeute erhielt ich 3,5 gr gleich 47 % der Theorie. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus einer Mischung aus Aether und Benzol wurden dieselben Krystalle, von dem gleichen Schmelzpunkt der Chloritakonsäure erhalten, die durch Kochen mit Wasser im Einschlussrohr dargestellt war.

0,1962 gr Substanz gaben
0,2612 „ CO_2
0,0534 „ H_2O.

0,190 „ Substanz gaben
0,1653 „ AgCl.

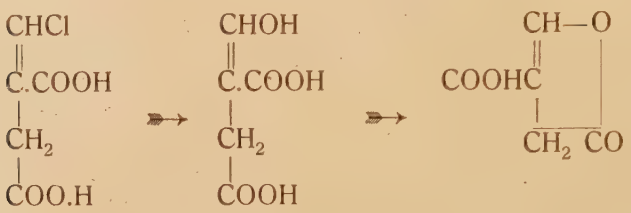
Berechnet:	Gefunden:
C = 36,47 %	36,46 %
H = 3,04 %	3,02 %
Cl = 21,58 %	21,58 %.

Eine Chloritakonsäure glaubt *Swarts*[1]) aus der Akonsäure durch Salzsäure erhalten und durch Kochen mit Wasser wieder in Akonsäure überführt zu haben. Diese Säure müsste identisch oder geometrisch isomer mit meiner Säure sein. Die Angaben von *Swarts* sind indessen so unvollständig, dass man gar keinen Schluss daraus ziehen kann.

Ich versuchte nun an Stelle des Chloratoms der Chloritakonsäure die Hydroxylgruppe zu

[1]) Jahresber. **1873**. 584.

setzen, um auf diese Weise zur Oxyitakonsäure resp. Akonsäure zu gelangen.



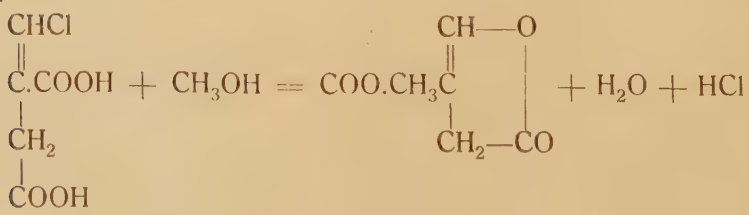
Chloritaconsäure ➳ Oxyitakonsäure ➳ Akonsäure.

Zu diesem Zweck kochte ich die Chloritakonsäure mit Wasser zwei Stunden lang am Rückflusskühler, erhielt jedoch auf diese Weise die Chloritakonsäure unverändert zurück. Den gleichen Misserfolg hatte ich, indem ich zu dem Wasser die zur Bindung des freiwerdenden Chlorwasserstoffs nötige Menge Bleioxyd hinzufügte.

Auch durch feuchtes Silberoxyd kam ich nicht zum Ziel, da in der Kälte oder beim Erwärmen nur das Silbersalz der Chloritakonsäure gebildet wurde, das Chloratom jedoch intakt blieb. Durch stärkeres Erhitzen trat hingegen eine völlige Spaltung des Moleküls ein. Den gleichen Misserfolg hatte ich bei der Einwirkung von Alkalien.

Einwirkung von Methylalkohol auf Chloritakonsäure.

Nach der Gleichung



hoffte ich durch Erhitzen von Chloritakonsäure mit Methylalkohol zum Akonsäuremethylester zu gelangen.

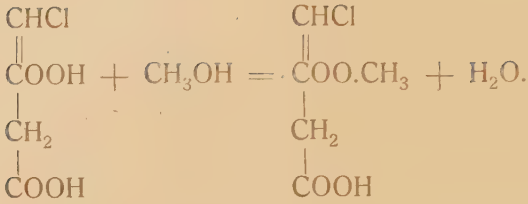
3,0 gr Chloritakonsäure wurden zu diesem Zweck in 30,0 gr absoluten Methylalkohol gelöst und drei Stunden lang im Bombenofen auf 130—140° erhitzt. Hierauf wurde im Vakuum der Methylalkohol abgedunstet, der Rückstand mit Äther aufgenommen und zwecks Reinigung mit Wasser geschüttelt. Die ätherische Lösung wurde abgedunstet; das so erhaltene dickflüssige Öl erstarrte nach einigen Tagen beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure. Durch Aufstreichen auf einen Tonteller konnten die Krystalle von den anhaftenden Verunreinigungen befreit werden. Die Ausbeute betrug 2,0 gr. Aus Wasser krystallisiert der Körper in schönen, weissen, rhomboedischen Krystallen vom Schmelzpunkt 74—75°.

Es hatte sich jedoch nicht der Akonsäuremethylester gebildet, sondern der Methylalkohol hatte in der Weise auf die Chloritakonsäure eingewirkt, dass sich der Chloritakonsäuremonomethylester gebildet hatte.

0,1246 gr Substanz gaben
0,1837 „ CO_2
0,0439 „ H_2O.
0,263 „ Substanz gaben
0,2128 „ AgCl

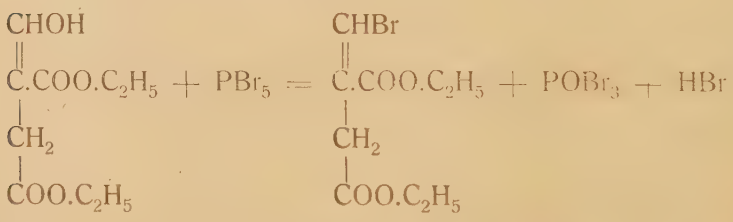
Berechnet für $C_6H_{10}O_4Cl$:	Gefunden:
C = 40,03%	40,21%
H = 3,92%	3,92%
Cl = 19,88%	20,05%.

Der Chloritakonsäuremonomethylester war nach folgender Gleichung entstanden:



Versuch zur Darstellung von Bromitakonsäure aus Formylbernsteinsäureäthylester.

21,4 gr Phosphorpentabromid wurden in einen trocknen Kolben gebracht und mit 10,0 gr Formylbernsteinsäureäthylester übergossen. Hierauf wurde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine lebhafte Bromwasserstoffentwicklung eintrat. Das Phosphorpentabromid löste sich hierbei in dem Ester zu einer rotbraunen Flüssigkeit auf. Um das nach der Gleichung



gebildete Phosphoroxychlorid zu eliminieren, digerierte ich die erhaltene Flüssigkeit einige Zeit mit Eiswasser und schüttelte dann mit Äther aus. Der Äther wurde abgedunstet und der Ester im Vakuum der Destillation unterworfen. Er bildete ein gelblich gefärbtes Öl. Eine Brombestimmung ergab.

0,206 gr Substanz gaben
0,157 „ Ag Br

Berechnet	Gefunden
30,18% Br	32,28%.

Die Versuche den Ester zu reinigen oder zu verseifen waren erfolglos, indem beim Erwärmen mit Wasser im Rohr. — Analog der Verseifung des Chloritakonsäureester — unter Abspaltung von CO_2 eine tiefer gehende Zersetzung eintrat.

Das gleiche Ergebnis zeigte sich beim Kochen des Esters mit verdünnter Bromwasserstoffsäure.

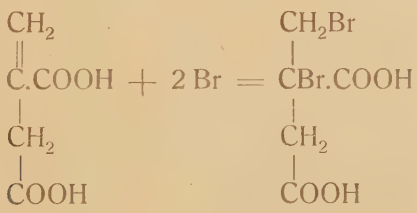
Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Formylbernsteinäthylester.

Ein Bombenrohr wurde mit 10,0 gr Formylbernsteinsäureäthylester beschickt und in einer Kältemischung mit trocknem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Hierauf wurde die Röhre zugeschmolzen. Nach zweimonatlichem Stehen wurde die Röhre wieder geöffnet.

Der Ester zeigte sich jedoch nach Entfernung des gelösten Chlorwasserstoffgases unverändert.

Darstellung der Akonsäure.

Die Itakonsäure wurde nach den Angaben von *Fittig*[1]) aus Citronensäure dargestellt und hieran Brom nach *Kekulé* angelagert.[2]) Die Dibrombrenzweinsäure bildet sich nach folgender Gleichung:

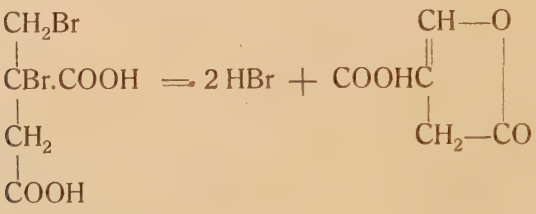


Itakonsäure — Dibrombrenzweinsäure.

[1]) Annalen **188**, 72.
[2]) Annalen **171**, 157.

Aus 100 gr Itakonsäure wurden 160 gr Dibrombrenzweinsäure erhalten, gleich 70% der Theorie.

Die Dibrombrenzweinsäure spaltet schon bei längerem Kochen Bromwasserstoff ab und geht so in Akonsäure über.



Dibrombrenzweinsäure — Akonsäure

Letztere kann am besten in folgender Weise dargestellt werden:

25,0 gr Dibrombrenzweinsäure wurden in 250,0 gr Wasser gelöst und zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wurde im Vakuum ein drittel des Wassers abdestilliert, und der Rest der Flüssigkeit im Ätherextraktionsapparat ausgeäthert. Der Äther wurde abgedunstet, das zurückbleibende Öl erstarrte vollständig im Exsiccator über Schwefelsäure.

Ich erhielt auf diese Weise 7,5 gr Ausbeute — gleich 68% der Theorie — und erhielt keine öligen Zersetzungsprodukte, die bei den sonstigen Darstellungen, welche in der Litteratur [1]) angegeben sind, auftreten.

Aus Wasser umkrystallisiert bildet die Akonsäure schöne, weisse, rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 164°.

---

[1]) Annalen 171, 158.
Annalen 216. 92.

Einwirkung von Salzsäure auf Akonsäure.

2,0 gr Akonsäure wurden in 20,0 gr verdünnter Salzsäure gelöst und bis zur eintretenden, schwach gelblichen Färbung gekocht, was zwei Stunden dauerte.

Nach dem Ausäthern und Abdampfen des Äthers erhielt ich reine Akonsäure zurück. Wird das Kochen mit Salzsäure länger als zwei Stunden fortgesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit dunkler und beim Ausäthern erhält man ölige, dunkelbraune Zersetzungsprodukte, die selbst nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsiccator nicht fest werden.

Der gleiche Misserfolg zeigte sich beim Erhitzen von Akonsäure mit konzentrierter Salzsäure, nur treten hierbei leichter die nicht krystallisierbaren Zersetzungsprodukte auf.

Die kurze Angabe von *Swarts*,[1]) dass man Akonsäure durch Erhitzen mit Salzsäure in Monochloritakonsäure umwandeln könne, konnte ich mithin nicht bestätigen.

Einwirkung von zwei Molekulen Phenylhydrazin auf Akonsäure.

2,0 gr Akonsäure wurden in 10,0 gr Äther gelöst und hierauf 3,4 gr Phenylhydrazin hinzugegeben.

Schon in der Kälte schied sich ein Niederschlag aus. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine Gasentwicklung (CO_2) bemerkbar war. Es hinterblieb ein fester Rückstand, der mehrere Male aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurde. Ich erhielt so weisse Prismen die bei 188—189° schmolzen.

0,136 gr Substanz gaben bei 16° und 739 mm Druck 23,7 ccm N.

---

[1]) Jahresbericht 1873, 584.

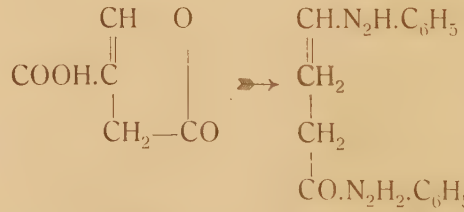
0,1215 gr Substanz gaben
0,304 „ CO_2
0,069 „ H_2O

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_1N_4$:	Gefunden:
C = 68,08%	68,24%
H = 6,38%	6,30%
N = 19,86%	19,74%.

Akonsäure und Phenylhydrazin haben sich demnach nach folgender Formel vereinigt.

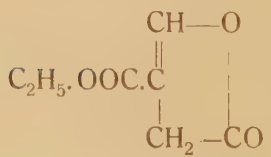
$$C_5H_4O_4 + 2\,C_6H_8N_2 = C_{16}H_{18}O_1N_4 + CO_2 + H_2O.$$

Die Substanz ist in allen Eigenschaften identisch mit dem Einwirkungsprodukt von Phenylhydrazin auf die β-Aldehydopropionsäure, einen Spaltungsprodukt des Formylbernsteinsäureesters, und besitzt demnach die Konstitution wie folgt



Akonsäure → Phenylhydrazid des Phenylhydrazon der β-Aldehydopropionsäure.

Akonsäureäthylester.



Die Ester der Akonsäure können nur aus den Silbersalzen dargestellt werden; den Methylester hat bereits

Meilly auf diesem Wege bereitet. Die Behandlung von Akonsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas führt zu einer Aufspaltung des Lactonringes, wie unten gezeigt wird.

Das Silbersalz der Akonsäure wurde bereitet, indem die Akonsäure in sechs Teilen heissen Wassers gelöst und mit der berechneten Menge Silberoxyds digeriert wurde. Nach dem Erkalten hatte sich die grösste Menge des gebildeten Silberakonats in weissen Krystallschuppen abgeschieden. Beim Verdunsten der Mutterlauge in flachen Schalen wurden noch weitere Mengen des Salzes gewonnen. Die Ausbeute betrug 59 % der Theorie.

Am Licht färbt sich das akonsaure Silber allmählich braun. Erhitzt man seine wässrige Lösung längere Zeit, so wird dieselbe reduziert.

Das vollständig getrocknete Silberakonat wurde nun zwecks Überführung in Akonsäureäthylester in einer Bombenröhre mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodäthyl übergossen und die zugeschmolzene Röhre vier Stunden lang im Wasserbade auf 100° erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhre wurde der Inhalt mit Äther ausgenommen und das gebildete Jodsilber abfiltriert. Der Äther sowie das noch überschüssige Jodäthyl wurden entfernt und der Ester im Vakuum der Destillation unterworfen, wobei derselbe bei ca. 144—145° unter einem Druck von 18 mm überging.

Die Ausbeute betrug 86 % der Theorie.

Der Ester stellt eine geruchlose Flüssigkeit dar, die von einer schwachen Gelbfärbung nicht befreit werden konnte.

0,1292 gr Substanz gaben
0,2542 „ CO_2
0,0615 „ H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 53,84 %	53,66 %
H = 5,13 %	5,28 %.

Erhitzt man den Akonsäureester bei gewöhnlichem Druck so beginnt er bei etwa 190° zu sieden, hierbei färbt er sich braun und zersetzt sich unter Abspaltung von Kohlenoxyd. Zur quantitativen Bestimmung des Kohlenoxyds wurde die Zersetzung in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen und das gebildete Kohlenoxyd im Eudiometer über Kalilauge aufgefangen.

0,380 Akonsäureester gaben auf diese Weise bei einer Temperatur von 25,2° und einem Druck von 732 mm 4,6 ccm Kohlenoxyd = 13 %.

Für ein Molekul berechnen sich 18 %.

Die Menge des der Zersetzung unterworfenen Esters war zu gering, um aus dem sehr dunkel gefärbten Rückstand ein reines Produkt zu isolieren.

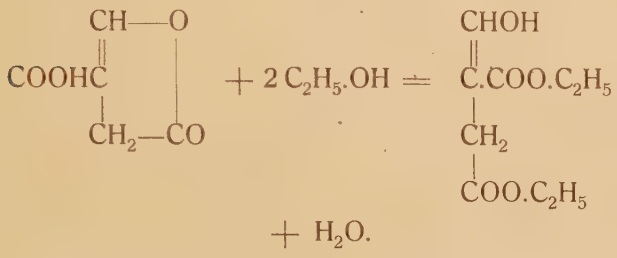
Überführung der Akonsäure in den Formylbernsteinsäureäthylester.

4,0 gr Akonsäure wurden in 40,0 gr absoluten Alkohol gelöst und die Lösung mit trockenem Chlorwasserstoffgas in der Kälte gesättigt. Nach etwa 15stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Lösung eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht und dann der Alkohol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Äther aufgenommen und im Scheidetrichter mit Wasser geschüttelt. Die Ätherlösung wurde mehrere Male durch trockene Filter filtriert, der Aether abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Es wurden 4,9 gr eines farblosen Öles, das sich als Formylbernsteinsäureäthylester erwies, erhalten.

Die Ausbeute erreichte 77,6 % der Theorie.

Der auf diese Weise dargestellte Ester gleicht vollständig dem aus Ameisensäureäthylester, Bernsteinsäureäthylester und Natrium dargestellten.

Er ist nach folgender Gleichung entstanden:



Um die Identität der beiden Ester noch näher zu charakterisieren wurde in der schon beschriebenen Weise aus demselben die Kupferverbindung dargestellt.

Auch diese zeigte vollständige Übereinstimmung mit der Kupferverbindung des auf gewöhnliche Weise dargestellten Esters. Beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure nehmen

0,2655 gr Substanz
0,0445 „ ab.

0,469 „ Substanz nahmen ab
0,0762 „

Berechnet für 2 Mol. Krystallalkohol: Gefunden:

	I.	II.
16,51 %	16,76 %	16,21 %.

0,1272 gr Substanz gaben
0,2163 „ CO_2
0,0627 „ H_2O.
0,169 „ Substanz gaben
0,029 „ CuO.

Berechnet:	Gefunden:
C = 46,43 %	46,38 %
H = 5,58 %	5,48 %
Cu = 13,58 %	13,69 %.

Ferner wurden auf die beiden identischen Ester verschiedener Herkunft zwei Molekule Phenylhydrazin einwirken gelassen, indem je 4,0 gr Ester in 4,0 gr Alkohol gelöst und allmählich unter Abkühlen 4,3 gr Phenylhydrazin, das ebenfalls in wenig Alkohol gelöst war, hinzugegeben wurde. Das Lösungsmittel wurde im Exsiccator entfernt und nun das Gemisch im Paraffinbade auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde zu der zähflüssigen Masse solange Äther hinzugefügt, als sich noch ein gelber Körper abschied.

Derselbe wurde abgesaugt und aus Essigäther wiederholt umkrystallisiert. Beide Produkte waren völlig identisch.

Der Körper krystallisiert in gelben Schüppchen vom Schmelzpunkt 194°.

Analyse der Phenylhydrazinverbindung vom gewöhnlichen Formylbernsteinsäureester:

0,1345 gr Substanz gaben
0,325 „ CO_2
0,063 „ H_2O.

0,154 Substanz gaben bei 24,2° unter 736 mm Druck 25,7 ccm N.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4N_2$:	Gefunden:
C = 66,2 %	65,9 %
H = 5,2 %	5,2 %
N = 18,18 %	18,09 %.

Die Analysenresultate der Verbindung, die von dem Formylbernsteinsäureäthylester aus der Akonsäure bereitet war, waren:

0,134 gr Substanz gaben
0,3255 „ CO_2
0,0617 „ H_2O.

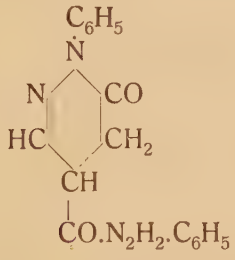
0,1211 gr Substanz gaben bei 17,8° unter einem Druck von 730 mm 19,6 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,23 %	66,25 %
H = 5,18 %	5,12 %
N = 18,18 %	17,97 %.

Die Verbindung ist nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_9H_{14}O_5 + 2\,C_6H_8N_2 = C_{17}H_{16}O_4N_2 + 2\,C_2H_5OH + H_2O.$$

Sie hat nach *Böcklen*[1]) diese Konstitutionsformel



und ist demnach 1 Phenyl-6-Pyridazinon-4-Carbonsäure-phenylhydrazid.

Versuch aus der Itakonsäure die Chloritakonsäure zu erhalten; Darstellung von Chloritamalsäure.

Nach *Swarts*[2]) erhält man durch Destillation der Dibrombrenzweinsäure im Vakuum die Bromitakonsäure, aus

---

[1]) Böklen, Dissertation Tübingen 1903, S. 13—14.
[2]) J. 1873. 584.

welcher beim Kochen mit Wasser Akonsäure dargestellt werden kann. In analoger Weise suchte ich aus der Itakonsäure die Chloritakonsäure darzustellen, um sie auf ihre Identität oder Isomerie mit der aus dem Formylbernsteinsäureester gewonnenen Säure zu prüfen. Indessen gelang es nicht, an die Itakonsäure Chlor anzulagern und so Itadichlorbrenzweinsäure zu erhalten, wie dies *Swarts*[1]) angiebt.

Folgende Versuche wurden angestellt:

5,0 gr Itakonsäure als feines Pulver wurden in 20,0 gr Chloroform suspendiert, dann Chlor im grellen Sonnenlicht mehrere Stunden eingeleitet. Es wurde jedoch unter dieser Bedingung Chlor nicht addiert, die Itakonsäure konnte unverändert zurückerhalten werden.

Nun wurde versucht, die Dichlorbrenzweinsäure in ähnlicher Weise darzustellen wie die Dibrombrenzweinsäure. Gleiche Gewichtsteile Itakonsäure und Wasser wurden zu einem feinen Brei angerieben und im Sonnenlicht unter Zusatz einer Spur Jod Chlor eingeleitet. Die Itakonsäure löste sich zu einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit auf; im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure spaltete sich allmählich Chlorwasserstoffgas ab, und der Rückstand erstarrte. Das erhaltene Produkt bestand jedoch weder aus Dichlorbrenzweinsäure noch auch Chloritakonsäure, sondern, wie die Analyse zeigte, aus Chloritamalsäure. Die Ausbeute betrug 4,3 gr,

Löslich ist die Säure in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol und Ligroin. Umkrystallisiert kann die Säure am besten aus einer Mischung von Äther und Benzol werden; aus diesem Lösungsmittel krystallisiert sie in

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1865. 55.

schönen, gut ausgebildeten Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 151—152° liegt.

0,1275 gr Substanz gaben
0,153 „ CO_2
0,0425 „ H_2O.

0,158 „ Substanz gaben
0,1245 „ AgCl.

Berechnet für $C_5H_7O_5Cl$:	Gefunden:
C = 32,87 %	32,73 %
H = 3,84 %	3,70 %
Cl = 19,45 %	19,49 %

In ähnlicher Weise hat *Swarts* die Chloritamalsäure erhalten nämlich durch Stehenlassen einer mit Chlor gesättigten, wässrigen Lösung von Itakonsäure.[1])

Kocht man die Chloritamalsäure mit Wasser, so zersetzt sie sich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff.

2,0 gr Chloritamalsäure wurden eine Stunde lang mit 20,0 gr Wasser gekocht und dann ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde eine schmierige Masse erhalten, die nicht analysenfähig war. Wahrscheinlich hatte sich nach der Gleichung

$$\underset{\text{Chloritamolsäure}}{C_5H_7O_5Cl} + H_2O = \underset{\text{Oxyparakonsäure}}{C_5H_6O_5} + HCl$$

Oxyparakonsäure gebildet.

[1]) J. 1873 583.

Anhang.

Über den Einfluss der Konzentration auf die Konstitution des Formylbernsteinsäureäthylesters in Benzol und Methylalkohol.

Der Einfluss der Konzentration auf das Verhältnis zwischen den beiden Formen des Formylbernsteinsäureesters (der Eisen färbenden Enol- und der Eisen nicht färbenden Aldoform) wurde nach der von *W. Wislicenus*[1]) ausgearbeiteten kolorimetrischen Methode bestimmt. Zu diesem Zweck wurden zunächst folgende Lösungen bereitet. — Zu denselben wurde der Formylbernsteinsäureäthylester aus der umkrystallisierten Kupferverbindung abgeschieden und durch Destillation gereinigt. —

A. 1. Normal Methylalkohollösung
A. 2. $^1/_{10}$ Normal Methylalkohollösung
A. 3. $^1/_{100}$ Normal Methylalkohollösung

B. 1. Normal Benzollösung
B. 2. $^1/_{10}$ Normal Benzollösung
B. 3. $^1/_{100}$ Normal Benzollösung des Esters.

[1]) Annalen der Chemie **291**, 176 (1896).
Ber. der d. chem. Ges. **32**, 2837 (1899).

Bis zur weiteren Untersuchung blieben die Lösungen etwa 8 Tage in der Dunkelheit stehen, um das Gleichgewicht bei der zu erwartenden Umlagerung zu erreichen.

Zur Eisenchloridreaktion wurde eine frisch bereitete Eisenchloridlösung von der Konzentration 1 : 50 verwendet, die tropfenweise aus einem Patenttropfglas geträufelt wurde.

Mit den gefärbten Lösungen wurden je 30 bis 40 Einzeleinstellungen gemacht und aus diesen das Mittel berechnet. Sehr gut eignet sich zu diesem Zweck des Duboscq'sche Colorimeter, in welchem durch Verstellen der Tauchkörper die Schichthöhen gewechselt werden und ausserdem durch Vertauschen der Gefässe eine etwaige Verschiedenheit der beiden Gesichtsfeldhälften oder ihrer Beobachtung beseitigt werden.

Die Kontrolle der richtigen Verdünnung wurde auf folgendem Wege erreicht.

Die gefärbten und fertig gemessenen Lösungen blieben im dunklen Schranke einige Tage stehen. Sie müssen dann, da nun Konzentration an Ester und Eisenchlorid gleich sind und desmotrope Formen sich langsam ineinander umlagern können, völlig gleich werden, indem sich in beiden Fällen derselbe Gleichgewichtszustand einstellt.

Dies ergab sich dann auch mit grosser Genauigkeit bei der erneuten Durchmessung.

I.

Vergleich der Normal- und $^1/_{10}$ Normal-Methylalkoholischen Lösung.

5,0 ccm Normal Formylbernsteinsäureesterlösung in Methylalkohol wurden auf 50 ccm verdünnt. Diese Lösung war also der Konzentration noch gleich der $^1/_{10}$ Normalmethylalkohollösung. Von jeder Lösung wurden 2,0 ccm

genommen mit 8,0 ccm Äthylalkohol verdünnt und 5 Tropfen Eisenchloridlösung hinzugefügt. Da jedoch in dieser Verdünnung noch keine Farbenreaktion eintrat, wurden je 5,0 ccm $^1/_{10}$ Normal- und der auf das zehnfache verdünnten Normallösung mit je einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt und im Kolorimeter gemessen.

Normal Lösung 10 fach verd.	$^1/_{10}$ Norm. Lösung	Verhältnis	Normal Lösung 10 fach verd.	$^1/_{10}$ Norm. Lösung	Verhältnis
Höhe d. gleichgefärbten Schicht in cm			Höhe d. gleichgefärbten Schicht in cm		
4,0	4,7	1,18	4,0	4,7	1,18
5,0	6,3	1,23	5,0	5,7	1,14
6,0	6,9	1,15	6,0	6,8	1,13
7,0	8,0	1,24	7,0	8,1	1,16
8,0	9,2	1,15	8,0	9,3	1,16
9,0	11,2	1,24	9,0	10,8	1,20
10,0	11,3	1,13	10,0	12,3	1,23
10,0	11,7	1,17	10,0	12.6	1,26
8,0	9,8	1,23	8,0	9,6	1,20
7,0	8,7	1,24	7,0	7,9	1,14.

$^1/_{10}$ Normal Lösung	Norm. Lös. 10 fach verd.	Verhältnis
Höhe der gleichgestellten Schicht in cm		
4,0	3,2	1,25
5,0	4,2	1,19
6,0	5,3	1,11
7,0	5,8	1,22
8,0	7,0	1,12
9,0	7,3	1,24
10,0	8,0	1,25
10,0	8,5	1,19
8,0	6,3	1,27
7,0	5,9	1,19

Gesamtverhältnis 1,19.

Kontrolle.

10 fach verd. Norm. Lös.	$^1/_{10}$ Normal Lösung	Verhältnis
Höhe der gleichgestellten Schicht in cm		
10,0	10,0	1,00
10,0	9,9	0,99
4,0	4,4	1,10
5,0	5,0	1,00
6,0	6,1	1,02
7,0	7,1	1,01
8,0	8,3	1,04
9,0	9,4	1,04
8,0	8,2	1,02
7,0	7,0	1,00

Norm. Lös. 10 fach verd.	$^1/_{10}$ Norm. Lösung	Verhältnis
Höhe der gleichgefärbten Schicht in cm		
4,0	4,2	1,05
5,0	5,2	1,04
6,0	6,0	1,00
7,0	7,4	1,06
8,0	8,3	1,04
9,0	9,6	1,06
10,0	10,0	1,00
10,0	10,1	1,01
8,0	8,2	1,02
7,0	7,1	1,01

Gesamtverhältnis:
1,02.

Es zeigt sich hieraus, dass in der $^1/_{10}$ Normallösung im Verhältnis weniger von der Eisen färbenden Enolform vorhanden ist, als in der Normallösung.

Höhere Konzentration begünstigt somit die Enolform.

$^1/_{100}$ Normal-Lösung von Formylbernsteinsäureäthylester in Methylalkohol giebt mit Eisenchloridlösung keine Farbrnreaktion mehr, infolgedessen konnten hiermit keine colorimetrischen Bestimmungen ausgeführt werden.

II.

Vergleich der Normalbenzollösung mit $^1/_{10}$ Normalbenzollösung.

5,0 ccm Normalbenzollösung wurden auf 50,0 ccm verdünnt, die Verdünnung hatte also dieselbe Konzentration wie die $^1/_{10}$ Normalbenzollösung. Je zwei ccm dieser so verdünnten Normalbenzollösung und $^1{}_{10}$ Normalbenzollösung wurden mit je 8,0 ccm Äthylalkohol verdünnt. Jeder Verdünnung wurden dann 2 Tropfen Eisenchloridlösung zugesetzt und die gefärbten Flüssigkeiten im Colorimeter gemessen.

Normal Lösung zu $^1/_{10}$ verd.	$^1/_{10}$ Norm. Lösung	Verhältnis	Normal Lösung zu $^1/_{10}$ verd.	$^1{}_{10}$ Norm. Lösung	Verhältnis
Höhe d. gleichgefärbten Schicht in cm			Höhe d. gleichgefärbten Schicht in cm		
2,0	1,9	0,95	2,0	1,9	0,95
3,0	2,9	0,97	3,0	2,8	0,93
4,0	4,0	1,00	4,0	3,6	0,90
5,0	4,8	0,96	5,0	4,8	0,96
6,0	5,9	0,98	6,0	5,8	0,97
7,0	6,7	0,96	7,0	7,0	1,00
8,0	7.8	0,98	8,0	7,6	0,95
10,0	9,5	0,95	10,0	10,0	1,00
5,0	5,0	1,00	5,0	4,7	0,94
4,0	3,9	0,98	4,0	4,0	1,00

$^1/_{10}$ Norm. Lösung	Normal Lösung 10 fach verd.	Verhältnis	$^1/_{10}$ Norm. Lösung	Normal Lösung 10 fach verd.	Verhältnis
Höhe d. gleichgefärbten Schicht in cm			Höhe d. gleichgefärbten Schicht in cm.		
2,0	2,2	0,91	2,0	2,0	1,00
3,0	3,0	1,00	3,0	3,1	0,97
4,0	4,2	0,95	4,0	4,6	0,87
5,0	5,6	0,89	5,0	5,6	0,89
6,0	6,5	0,92	6.0	6,5	0,92
7,0	7,5	0,93	7,0	7,3	0,96
8,0	8,5	0,94	8,0	8,4	0,95
10,0	10,5	0,95	10,0	10,3	0,97
5,0	5,3	0,94	5,0	5,2	0,96
4,0	4,4	0,91	4,0	4,0	1,00

Gesamtverhältnis: 0,95.

Kontrolle.

Normal Lösung 10 fach verd.	$^1/_{10}$ Norm. Lösung	Verhältnis	Normal Lösung 10 fach verd.	$^1/_{10}$ Norm. Lösung	Verhältnis
Höhe d. gleichgefärbten Schicht in cm			Höhe d. gleichgefärbten Schicht in cm		
2,0	1,8	0,90	2,0	1,9	0,95
3,0	3,2	1,07	3,0	3,0	1,00
4,0	3.8	0,95	4,0	3,9	0,97
5,0	4,8	0,96	5,0	4,8	0,96
6,0	5,8	0,97	6,0	5,6	0,93
7,0	6,7	0,97	7,0	6,6	0,96
8,0	7,7	0'97	8,0	7,5	0,94
10,0	9,5	0,95	10,0	9,8	0,98
5,0	5,0	1,00	5,0	5,1	1,02
4,0	3,8	0,95	4,0	3,9	0,97

Gesamtverhältnis: 0,97.

Es zeigt sich also, dass die Normal- und $^1/_{10}$ Normalbenzollösung einen kaum bemerkbaren Unterschied in der

Intensität der Eisenchloridreaktion zeigen. Somit ist das Gleichgewicht zu der desmotropen Form in beiden Fällen dasselbe oder mit andern Worten die Konzentration übt im Falle der Benzollösung keinen Einfluss auf die Konstitution aus.

Die Kontrollbestimmungen zeigen ebenfalls keine Änderung zu der ursprünglichen Lösung, sodass hierdurch die Gleichheit der Normal- und $^1/_{10}$ Normalbenzollösung auch deutlich wird.

Die Differenz von 0,05 im Verhältnis liegt innerhalb der Versuchsfehler.

III.

Vergleich der $^1/_{10}$ Normal- und $^1/_{100}$ Normalbenzollösung.

5,0 ccm der $^1/_{10}$ Normalbenzollösung wurden auf 50 ccm verdünnt. Von dieser Lösung und der $^1/_{100}$ Normallösung wurden wieder je 2,0 ccm mit 8,0 ccm Alkohol verdünnt und je 2 Tropfen Eisenchloridlösung hinzugegeben. Dann wurden beide Lösungen im Colorimeter gemessen.

$^1/_{10}$ Norm. Lösung 10 fach verd.	$^1/_{100}$ Norm. Lösung	Verhältnis	$^1/_{10}$ Norm. Lösung 10 fach verd.	$^1/_{100}$ Norm. Lösung	Verhältnis
Höhe d. gleichgefärbten Schicht in cm			Höhe d. gleichgefärbten Schicht in cm		
2,0	2,1	1,05	2,0	1,9	0,95
4,0	4,0	1,00	4,0	4,0	1,00
5,0	4,9	0,98	5,0	5,0	1,00
7,0	6,6	0,94	6,0	6,1	1,02
8,0	7,6	0,95	7,0	7,2	1,03
9,0	9,1	1,01	8,0	8,3	1,04
10,0	10,0	1,00	9,0	8,7	0,96
12,0	12,1	1,01	10,0	9,9	0,99
6;0	6,2	1,03	12,0	12,3	1,02
15,0	15,0	1,00	15,0	15,2	1,01

$^1/_{100}$ Normal Lösung	$^1/_{10}$ Normal Lösung 10 fach verd.	Verhältnis
Höhe der gleichgefärbten Schicht in cm		
2,0	2,0	1,00
4,0	4,0	1,00
5,0	5,2	0,96
6,0	5,9	0,98
7,0	6,8	0,97
8,0	8,2	1,02
9,0	8,9	0,99
10,0	10,0	1,00
12,0	12,1	1,01
15,0	14,3	0,95

Gesamtverhältnis 0,99.

Kontrolle:

$^1/_{10}$ Norm. Lösung 10 fach verd.	$^1/_{100}$Norm. Lös.	Verhältnis	$^1/_{10}$ Norm. 10 fach verd.	$^1/_{100}$Norm. Lösung	Verhältnis
Höhe der gleichgefärbt. Schicht in cm			Höhe der Schicht, die gleichgefärbt ist in cm		
2,0	1,8	0,90	2,0	1,9	0,95
4,0	4,1	1,02	4,0	4,0	1,00
5,0	5,2	1,04	5,0	5,1	1,02
7,0	7,0	1,00	7,0	6,9	0,99
8,0	8,2	1,02	8,0	8,3	1,04
9,0	8,9	0,99	9,0	9,0	1,00
10,0	10,0	1,00	10,0	10,3	1,03
12,0	11,9	0,99	12,0	12,0	1,00
6,0	6,3	1,05	6,0	6,1	1,02
15,0	14,9	0,99	15,0	14,6	0,97

Gesamtes Verhältnis 1,00.

IV.

Vergleich der Normal- mit $^1/_{100}$ Normal-Benzollösung.

1 ccm Normal Lösung zu 100,0 ccm aufgefällt. Von der erhaltenen Lösung und der $^1/_{100}$ Normalbenzollösung

wurden je 2,0 ccm mit 8,0 ccm Äthylalkohol verdünnt und mit je 2 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt. Dann wurden die beiden Lösungen im Kolorimeter verglichen.

Normal Lösung 100 fach verdünnt	$^1/_{100}$Norm. Lös.	Verhältnis	Normal Lösung 100 fach verdünnt	$^1/_{100}$ Normal Lös.	Verhältnis
Höhe der gleichgefärbt. Schicht in cm			Höhe der gleichgefärbt. Schicht in cm		
2,0	2,0	1,00	2,0	2,1	1,05
4,0	4,2	1,05	4,0	4,0	1,00
5,0	4,9	0,98	5,0	5,3	1,06
5,0	5,0	1,00	5,0	5,1	1,02
6,0	6,3	1,05	6,0	6,0	1,00
7,0	7,4	1,06	7,0	7,3	1,04
8,0	8,2	1,02	8,0	8,3	1,04
10,0	10,5	1,05	10,0	10,4	1,04
8,0	8,0	1,00	8,0	8,2	1,02
10,0	10,3	1,03	10,0	10,3	1,03

$^1/_{100}$ Normal Lösung	Norm. Lös. 100 fach verd.	Verhältnis
Höhe der gleichgefärbten Schicht in cm		
2,0	1,8	1,11
4,0	3,8	1,05
5,0	4,8	1,04
5,0	4,9	1,02
6,0	6,0	1,00
7,0	6,8	1,03
8,0	7,9	1,01
10,0	9,8	1,02
8,0	7,3	1,09
10,0	9,6	1,04

Gesamtes Verhältnis 1,03.

Kontrolle:

Normal Lös. 100 fach verdünnt	$^1/_{100}$Norm. Lösung	Verhältn.	Normal Lösung 100 fach verdünnt	$^1/_{100}$Norm. Lösung	Verhältnis
Höhe der gleichgefärbt. Schicht in cm			Höhe der gleichgefärbt. Schicht in cm		
2,0	2,1	1,05	2,0	2,0	1,00
4,0	4,1	1,02	4,0	4,1	1,02
5,0	4,9	0,98	5,0	5,2	1,04
5,0	5,0	1,00	5,0	5,1	1,02
6,0	6,2	1,03	6,0	6,0	1,00
7,0	6,9	0,99	7,0	7,0	1,00
8,0	7,9	0,99	8,0	8,2	1,02
10,0	10,0	1,00	8,0	8,3	1,03
8,0	8,5	1,06	10,0	10,1	1,01
10,0	9,9	0,99	9,0	9,0	1,00

Gesamtverhältnis 1,01.

Auch bei dieser enormen Konzentrationsdifferenz ist kein Unterschied in der Itensität der Eisenchloridreaktion.

In Methylalkohol übt die Konzentration einen Einfluss auf das Desmotropie-Gleichgewicht aus und zwar in dem Sinne, dass je grösser die Verdünnung bezugsweise die Menge des Methylalkohols desto kleiner der Anteil der Enolform am Gleichgewicht ist.

In Benzol hingegen ist ein solcher Einfluss nicht vorhanden. Die Färbungen sind intensiver als bei der Methylalkoholischen Lösung. In diesem besteht vielleicht nur die Enolform.